

PREPARATION OF 22CARBOXYETHYL*PHENYL* PHOSPHINIC ACID

Patent number: JP53082757
Publication date: 1978-07-21
Inventor: GEIRU HIYUUBAATO BIRAMU; RICHIIYAADO
FURANSHISU JIYANSEN
Applicant: MONSANTO CO
Classification:
- **International:** **C07F9/30; C08K5/5313; C07F9/00; C08K5/00; (IPC1-7): C07F9/30**
- **European:** C07F9/30A1; C08K5/5313
Application number: JP19770155471 19771223
Priority number(s): US19760755363 19761227

Also published as:

 US4081463 (A1)
 NL7714249 (A)
 GB1543688 (A)
 FR2375244 (A1)
 DE2757770 (A1)

more >>

Report a data error he

Abstract not available for JP53082757

Abstract of corresponding document: **US4081463**

2-Carboxyethyl(phenyl)phosphinic acid is prepared in two stages by first reacting dichloro(phenyl) phosphine with acrylic acid employed at a molar excess of 25% to 45% to form a mixture of three intermediates, namely 3-(chlorophenylphosphinyl)propionyl chloride, the cyclic anhydride of 2-carboxyethyl(phenyl)phosphinic acid and the mixed anhydride of acrylic acid with 3-chlorocarbonylethyl(phenyl)phosphinic acid. The second stage of the process is the hydrolysis of the mixture of three intermediates set forth above to obtain the desired product. The product is useful as a flame retardant material when used with organic polymers such as polyesters.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭60-21600

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和60年(1985)5月28日

C 07 F 9/30
// C 08 K 5/53

CAE

7327-4H
6681-4J

発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 2-カルボキシエチル(フェニル)ホスフィン酸の製法

⑯ 特 願 昭52-155471

⑰ 公 開 昭53-82757

⑱ 出 願 昭52(1977)12月23日

⑲ 昭53(1978)7月21日

優先権主張 ⑳ 1976年12月27日㉑ 米国(US)㉒ 755363

⑳ 発 明 者 ゲイル・ヒューバー アメリカ合衆国ミズーリ州カークウッド。エッジワースア
ト・ピラム ベニユー1015番

㉑ 発 明 者 リチャード・フランシス・ジャンセン アメリカ合衆国ミズーリ州オークビル・ナードライブ26
63

㉒ 出 願 人 モンサント・カンパニー アメリカ合衆国ミズーリ州(63166)セントルイス・ノー
スリンドバーグ ブウルバード800番

㉓ 復 代 理 人 弁理士 佐藤 辰男 外1名

審 査 官 葛 和 清 司

1

2

⑳ 特許請求の範囲

1 アクリル酸が25~45%モル過剰となる割合でジクロロ(フェニル)ホスフィンとアクリル酸と80°C~150°Cの温度で混合しそしてその後得られる反応混合物を水で加水分解することを特徴とする、2-カルボキシエチル(フェニル)ホスフィン酸の製造。

2 前記混合物を5~15モル過剰の水によつて0°C~100°Cの温度で加水分解することを特徴とする、前記第1項の方法。

3 前記混合物が3-(クロロフェニルホスフィニル)プロピオニルクロライド、2-カルボキシエチル(フェニル)ホスフィン酸の環状無水物およびアクリル酸と3-クロロカルボニルエチル(フェニル)ホスフィン酸との混合無水物の混合物であることを特徴とする、前記第1項の方法。

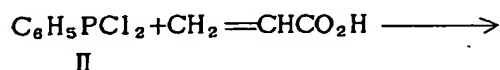
発明の詳細な説明

本発明はカルボキシエチル(フェニル)ホスフィン酸の製法に関する。

例えばポリエステルのような重合体用の難燃剤添加物たる2-カルボキシエチル(フェニル)ホスフィン酸は、最初にアクリル酸をジクロロ(フェニル)ホスフィンと反応させて製造されてきた。ところが、これらの反応剤はモル当量の割合

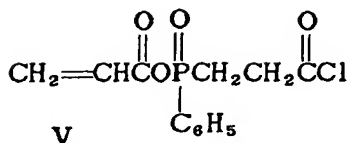
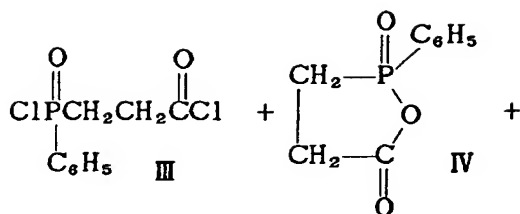
で用いられており、その後付加生成物たる3-(クロロフェニルホスフィニル)プロピオニルクロライドは困難な蒸留によつて単離されていた。次に、この付加生成物は別の加水分解工程に付されて商業化には不十分な収率で2-カルボキシエチル(フェニル)ホスフィン酸が得られていた〔Zhural Obshchei Khimii 37, No.2, 423~427 (1967) 参照〕。

さて、反応剤の極めて特定な比率すなわちジクロロ(フェニル)ホスフィンに対して25~45%モル過剰のアクリル酸が用いられる場合、2-カルボキシエチル(フェニル)ホスフィン酸の収率が極めて増大されることがわかった。これは以下に示した一般的な反応によつて、3種の中間体Ⅲ~Ⅴが生成する結果であることがわかった。



3

4



前記の3種の間体の割合は反応条件によつて変化する。特定な範囲の反応剤割合は重大であり、そして反応剤の当量割合だけが用いられる場合全く異つた反応生成物の混合物が生成することがわかつた。反応に対する条件は約80℃～150℃の温度の使用であり、好適な範囲は90℃～120℃である。反応には触媒も溶媒も必要でない。しかしながら、所望によりトルエンまたはモノクロロベンゼンのような高沸点溶媒を用いてもよい。

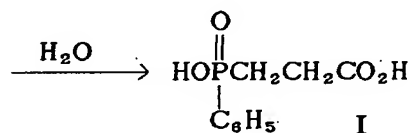
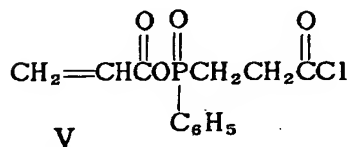
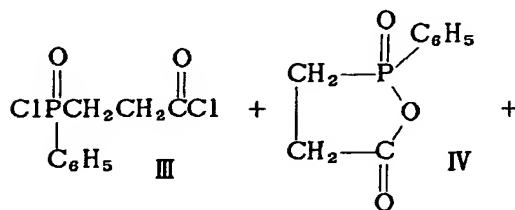
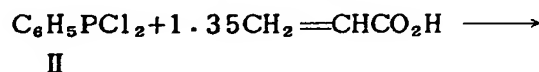
反応の第2段階は中間体の前記混合物を好ましくは5～15モル過剰の水によつて0℃～100℃で加水分解することである。

そこで、ジクロロ（フェニル）ホスフィンと過剰のアクリル酸を混合すると予期された3-（クロロフェニルホスフィニル）プロピオニルクロライド中間体のみならず、2種のその他の中間体も得られることがわかつた。25～45モル過剰のアクリル酸を用いて本発明の方法から得られる3種の中間体はすべて2-カルボキシエチル（フェニル）ホスフィン酸に加水分解できることがわかつた。

本発明の方法に対比して、もし先行文献の教示に従つて1モル当量のみのアクリル酸を用いるならば、所望の酸の収率は満足のものではなく、そして加水分解の生成物は分離困難なりん含有酸の混合物である。

特定な割合すなわち25～45%モル過剰（好ましくは30～40%過剰）のアクリル酸を用いてジクロロ（フェニル）ホスフィン反応剤のすべてを消費させることによつて純粋な2-カルボキシエチル（フェニル）ホスフィン酸の著しく増大された収率を得ることができるとわかつた。このようにして、以下の3種の間体Ⅲ～Ⅴの混合物が得

られ、それぞれは所望の生成物に容易に加水分解することができる。この方法では、35%モル過剰のアクリル酸を用いる以下の式に示されるように、本質的にすべてのジクロロ（フェニル）ホスフィンが2-カルボキシエチル（フェニル）ホスフィン酸（Ⅰ）に変換される。



第1工程では溶媒は必要とされない。しかしながら、不活性溶媒例えばトルエンまたはクロロベンゼンを用いることができる。アクリル酸は攪拌されたジクロロ（フェニル）ホスフィンに80℃～150℃好ましくは90℃～120℃で加えられるのが普通である。反応剤の中間体Ⅲ～Ⅴへの変換はアクリル酸添加の終りにほとんど完了するが、混合物は追加の期間すなわち0.5時間～5時間攪拌し且つ加温してもよい。

加水分解工程のためには、水を中間体Ⅲ～Ⅴの混合物（これはおそらくは混合を助けるために溶媒中にある）に加えることができるが、Ⅲ～Ⅴの未希釈混合物をⅠへの加水分解を完結させるのに少くとも十分量の水を加えることが好ましい。攪拌および温度制御を助けるために過剰の水を用いることが有利である。約5～15モル過剰の水が好都合であることがわかつた。加水分解は0℃～約100℃で行うことができる。生成物Ⅰが生成されるにつれてそれが水中に溶解するように水の使用量および反応温度を調整することが有用であるこ

5

6

とがわかった。攪拌しながら反応混合物を冷却すると I の大部分が良好な品質の結晶形態で分離される。母液中に溶解されている I の 5~15% は標準の手順によつて回収することができる。このようにして、使用されたジクロロ (フェニル) ホスフィンに基づいて I の実質的に定量的な収率が得られる。

以下の例は本発明の特定な態様を説明するものではない。

例

ジクロロ (フェニル) ホスフィン 716 g (4.0 モル) を攪拌しそして 90°C まで加温する。アクリル酸の滴加を開始し、そして加温を 105°C まで続け、その後反応熱は反応容器の中程度の冷却を用いるのに十分である。次に、アクリル酸の添加を 105°C~110°C で 288 g (4.0 モル) が添加されるまで行う。105°C における加温を 0.5 時間続ける。分析用試料は未反応ジクロロ (フェニル) ホスフィンに対する -161.6 ppm において全体のリンの約 25% に対して ^{31}P nmr 信号を示す。アクリル酸の 35 20 % モル過剰 (389 g (5.4 モル) に相当する) までの添加を 105°C~110°C で連続的に行なう。 ^{31}P nmr の測定はジクロロ (フェニル) ホスフィンがすべて消費されたことを示さない。さらに、反応混合物の ^{31}P nmr 測定は 3 種の信号すなわち 3 - 25

(クロロフェニルホスフィニル) プロピオニルクロライド (III) (70%) に対して -52.2 ppm、2-カルボキシエチル (フェニル) ホスフィン酸の環状無水物 (IV) (15%) に対して -50.5 ppm およびアクリル酸と 3-クロロカルボニルエチル (フェニル) ホスフィン酸の無水物 (V) (15%) に対して -39.6 ppm を示す。次に、III、IV および V のこの混合物を攪拌しながらそして 2.5 時間の間 55°C 以下に冷却しながら 2 l の水に加える。白色のスラリーを 10°C まで冷却し、母過しそして固体を水洗し且つ乾燥すると 767.5 g (収率 89.6%) の 2-カルボキシエチル (フェニル) ホスフィン酸 (I) が白色固体 (融点 158°C~161°C (水から)、 ^{31}P nmr (DMSO- d_6) -37.2 ppm) として得られた。 $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{P}$ として分析値は次のとおりである。

	C	H	P
計算値:	50.48	5.18	14.46
実測値:	50.30	5.02	14.53

過剰の水の大部分を減圧で母液から除去しそして残留物を母過すると白色の固体 I が追加分として得られる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)